

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307723

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38
C22C 1/02
C22C 30/00
H01M 4/02
// H01M 10/40

(21)Application number : 2000-118648

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.2000

(72)Inventor : TAKESHITA YUKITERU
KAMISHIRO KOICHI
NEGI NORIYUKI
KAMINAKA HIDEYA
OBIKA MOTOHARU
NITTA YOSHIKI
SHIMAMURA HARUNARI
OKAMURA KAZUHIRO**(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for nonaqueous electrolyte secondary battery that has a higher capacity than the conventional carbon material and a better cycle life as well.

SOLUTION: By adding Li to a molten material consisting of an element (e.g. Si) that reversibly combines with or dissociates from Li and another element (e.g. transition metal), a negative electrode material is produced that has a morphology composed of fine Li absorbed phase and a phase of intermetallic compound or solid solution and that Li absorbed phase has already absorbed Li with quenching solidification faster than 100° C/sec, and this is used as the negative electrode of the nonaqueous electrolyte secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

JP-A-2001-307723

published on November 2, 2001

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-307723

(P2001-307723A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

| (51) IntCl ⁷ | 識別記号 | FI | テームコード*(参考) |
|-------------------------|------|-----------|-------------|
| H01M 4/38 | | H01M 4/38 | Z 5H029 |
| C22C 1/02 | 501 | C22C 1/02 | 501E 5H050 |
| 30/00 | | 30/00 | |
| H01M 4/02 | | H01M 4/02 | D |
| // H01M 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願2000-118648(P2000-118648)

(22) 出願日 平成12年4月19日(2000.4.19)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 竹下 幸輝

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工

業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の炭素材より高容量で、しかもサイクル寿命も良好な非水電解質二次電池用負極材料を提供する。

【解決手段】 Liと可逆的に化合・解離可能な元素(例、Si)と他の元素(例、遷移金属)からなる合金原料の熔融物にLiを添加し、100℃/sec以上の急冷凝固により、微細なLi吸蔵相と、金属間化合物または固溶体の相とからなる組織を持ち、Li吸蔵相にLiが既に吸蔵されている負極材料を製造し、非水電解質二次電池の負極に使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の α と β とから主に構成される組織を有する合金からなる非水電解質二次電池用負極材料であって、該合金が凝固前に添加されたLiを含有していることを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料。

α ：Liと可逆的に化合・解離可能な元素で構成される1以上の相の群；

β ：前記 α を構成する1以上の元素と長周期型周期表の2A族元素、遷移元素、3B族元素および4B族元素から選ばれた1以上の元素とで構成される1以上の相の群。

【請求項2】 下記の α と β とから主に構成される組織を有する合金を活性物質とする非水電解質二次電池用負極であって、この合金が最初の充電前に α 中にLiを含有していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

α ：Liと可逆的に化合・解離可能な元素で構成される1以上の相の群；

β ：前記 α を構成する1以上の元素と長周期型周期表の2A族元素、遷移元素、3B族元素および4B族元素から選ばれた1以上の元素とで構成される1以上の相の群。

【請求項3】 下記の α と β とから主に構成される組織を有する合金を構成する元素を含んだ原料の熔融物を、これに金属リチウムおよびリチウム化合物から選んだ少なくとも1種のLi供給源を添加してから、凝固させて該合金を形成することを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

α ：Liと可逆的に化合・解離可能な元素で構成される1以上の相の群；

β ：前記 α を構成する1以上の元素と長周期型周期表の2A族元素、遷移元素、3B族元素および4B族元素から選ばれた1以上の元素とで構成される1以上の相の群。

【請求項4】 Li供給源を添加する時の前記熔融物の温度が、熔融雰囲気の下圧力下におけるLiの沸点以下である、請求項3記載の方法。

【請求項5】 凝固を100℃/sec以上の冷却速度での冷却により行う請求項3または4記載の方法。

【請求項6】 凝固後に合金の固相線温度以下の温度で熱処理する、請求項3ないし5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム等を多量に吸蔵・放出することができる非水電解質二次電池用負極と負極材料およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、放電容量が高く、サイクル特性にも優れたリチウムイオン電池等の非水電解質二次電池用負極材料に関する。

【0002】なお、本発明でいう非水電解質二次電池

は、支持電解質を有機溶媒に溶解した非水電解質を用いた電池と、高分子電解質やゲル電解質等の非水電解質を用いた電池とを包含する。

【0003】

【従来の技術】携帯可能な小型の電気・電子機器の普及と性能向上に伴い、リチウムイオン二次電池といった高容量を得ることができる非水電解質二次電池の生産量は大きく伸びており、その容量やサイクル寿命の向上が引き続き求められている。

【0004】現在の一般的な非水電解質二次電池では、負極材料として主に炭素材が使用されている。しかし、炭素材からなる負極では、 LiC_6 の組成までしかLiを吸蔵できないため容量の理論的最大値は372 mAh/gと、金属リチウムの場合の約1/10に過ぎず、容量向上に限界がある。

【0005】負極材料として当初使用された金属リチウムは、非常に高容量を得ることができるものの、電池の充電・放電を繰り返すとデンドライトが析出して短絡が発生するため、充電・放電のサイクル寿命が短く、実用的ではなかった。

【0006】高容量化を図るため、金属間化合物の形成によりLiを可逆的に吸蔵・放出することができるAlといった元素を負極材に用いる提案もあったが、吸蔵・放出に伴う体積変化により割れが生じ、微粉化する。そのため、この負極材料を用いた二次電池は、充電・放電のサイクルが進むと急激に容量が低下し、サイクル寿命が短いものになる。

【0007】この体積変化による負極材料の微粉化を防止するための対策として、電極材料としてのAlにLi、Si、B等を添加してAl材の格子定数を大きくすることが提案された（特開平3-280363号公報）。しかし、効果が不十分でサイクル寿命を十分に向上させることができない。また、ケイ化物や他の金属化合物を、Liの吸蔵・放出材料とする提案もなされているが（特開平7-240201号、同9-63650号各公報）、いずれも大きな効果があるものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムを吸蔵・放出する量が大きく、従って非水電解質二次電池の負極材料として用いた場合の充電・放電容量が大きく、しかも充電・放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、サイクル寿命に優れている非水電解質二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【0009】本発明の別の目的は、この負極材料からなる負極を備えた非水電解質二次電池が最もよく性能を発揮するような負極材料およびその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】シリコン（Si、珪素）は、多量のLiを可逆的に吸蔵・放出することができ、高

容量の非水電解質二次電池用の負極材料となることが知られている。Siの理論最大容量は4200 mAh/g (9800 mAh/cc;比重2.33)である。この値は、現在実用化されている炭素材の理論最大容量の372 mAh/g (844mAh/cc)より遙に大きく、金属Liの理論最大容量 (3900 mAh/g (2100 mAh/cc;比重0.53)と比べても、電池の小型化という観点から重要な単位体積あたりの容量では、Liの4倍以上という高さになる。

【0011】しかし、Siからなる負極材料は、Alの場合と同様に、Liの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいため、充電・放電のサイクルを繰り返すと、割れにより微粉化し易く、サイクル寿命が極端に短くなるため、Siを負極材料にする試みはこれまでほとんどなされたことがない。

【0012】特開平10-294112号には、金属珪化物中に樹枝状のSi結晶を保持した材料が提案されているが、Si相がLiと合金化する際に膨張して金属珪化物に割れを生じ、またSi相自身も脱Li反応時に収縮するため、純Siの時と同様に粉化が進行し、充電・放電サイクルに伴う容量の低下が大きく、サイクル寿命が短いという問題点があった。

【0013】本発明者らは、Siからなる負極材料の持つ、著しく高い理論容量という特性に着目し、この特性を活かし、かつそのサイクル寿命を向上させる技術について検討を重ねた。その結果、Si相の周囲に、他の相を配置して合金化し、かつSi相中に予めLiを吸蔵させておくことにより、充電・放電サイクルに伴う負極材料の微粉化が抑制されて、サイクル寿命が向上することを見出した。

【0014】さらにこの効果はSiに限定されるものではなく、Liを吸蔵・放出することができるあらゆる材料に対して有効であることも見出した。ここに、本発明は、下記の α と β とから主に構成される組織を有する合金からなる非水電解質二次電池用負極材料であって、該合金が凝固前に添加されたLiを含有していることを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料である：

α ：Liと可逆的に化合・解離可能な元素で構成される1以上の相の群；

β ：前記 α を構成する1以上の元素と長周期型周期表の2A族元素、遷移元素、3B族元素および4B族元素から選ばれた1以上の元素とで構成される1以上の相の群。

【0015】別の側面からは、本発明は、上記の α と β とから主に構成される組織を有する合金を活物質とする非水電解質二次電池用負極であって、この合金が最初の充電前に α 中にLiを含有していることを特徴とする、非水電解質二次電池用負極である。

【0016】本発明によればまた、上記の α と β とから主に構成される組織を有する合金を構成する元素を含んだ原料の熔融物を、これに金属リチウムおよびリチウム

化合物から選んだ少なくとも1種のLi供給源を添加してから、凝固させて該合金を形成することを特徴とする、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法も提供される。

【0017】この製造方法の好適態様において、Li供給源を添加する時の前記熔融物の温度は熔融雰囲気の下におけるLiの沸点以下であり、凝固を100 °C/sec以上の冷却速度での冷却により行い、および/または凝固後に合金の固相線温度以下の温度で熱処理する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、負極を構成した時に、従来の炭素材の理論容量と同等以上という高い放電容量を示しつつ、非常に優れたサイクル特性を示すことができる。その理由を、リチウム吸蔵相(α)がSi相である場合について次に説明する。但し、以下の説明は推測にすぎず、本発明を拘束するものではない。

【0019】Si(または他の α 元素)は、充電時にLiと合金化する際に膨張し、放電時の脱Li化反応では収縮する。この膨張・収縮時に発生する応力によって、Siに割れが発生して微粉化するため、容量が早期に低下し、サイクル特性が極端に悪くなる。従って、Si相単独では実用的な非水電解質二次電池用負極材料とはならない。

【0020】Siを合金化して、リチウム吸蔵相であるSi相(α)を少なくとも部分的に覆って、これを保持するように、Si相に接して他の相(β 、以下、この相を保持相という)を配置すると、保持相の共存により容量はSi相単独の場合より低くなるものの、保持相がSi相の膨張に対してある程度の拘束効果を発揮するため、Si相の粉化が抑制され、サイクル寿命がかなり改善される。しかし、それでもSi相の膨張・収縮による粉化はゼロとはならない。また、Si相の膨張時には、これを被覆している保持相も、Si相の膨張に伴う応力によって破壊され、粉化する。従って、Siを合金化して、Li吸蔵相の周囲に保持相を配置するだけでは、得られた合金全体の微粉化による容量低下を十分に防ぐことはできない。

【0021】本発明では、 $\alpha + \beta$ (Si相等のLi吸蔵相+他の相)の組織を持つ、例えばSiの合金が、凝固前に添加されたLiを含有している。このLiは、凝固中にSi(Liと化合可能な α 元素)と化合して、析出したSi相に吸蔵されるので、Si相は最初の充電の前に既にLiを吸蔵している膨張している。その結果、充電時のSi相の膨張が著しく低減し、Si相を被覆している保持相の破壊や粉化が防止される。それにより、合金全体の微粉化が起りにくくなり、充放電サイクル特性が大幅に向上する。

【0022】Liの添加量は、本発明者らの検討によれば、合金全体の0.1質量%という少量でも十分にサイクル特性の改善効果は得られた。また、10質量%という多量の添加でも効果は得られた。しかし、あまりにLiの量を増やすと、合金自体が非常に活性となり、取扱いに注

意が必要となって厄介である。このようにLiの添加量に特に制限はないが、効果、取扱い易さ、コスト等を考慮すると、0.1~10質量%あたりが好ましく、より好ましくは0.5~5質量%である。

【0023】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、Liと可逆的に化合・解離可能な元素で構成される相（Li吸蔵相）の群（ α ）と、この α を構成する元素と他の元素とで構成される相（保持相）の群（ β ）とから構成される組織を持ち、負極として使用する前に既にLiを含有している。このLiの少なくとも一部は α に吸蔵されて

いる。
【0024】 α 、即ち、Li吸蔵相として機能する元素としては、Si、C、Ge、Sn、Pb、P、Al等が挙げられ、これらの1種または2種以上の元素の相から α を構成することができる。なお、このLi吸蔵相（ α ）は、原則として上記元素のみから構成するが、上記以外の単体ではLiと化合物を形成しない元素であっても、微量レベルでこの相中に固溶しており、その相がLiを吸蔵可能であれば、これらの相と同一と見なすことができる。

【0025】 α を拘束する作用を果たす保持相（ β ）は、 α を構成する元素と他の元素との金属間化合物および／または固溶体、あるいは単元素でよい。他の元素は、長周期型周期表の2A族元素、遷移元素、3B族元素および4B族元素から選ばれた1または2以上の元素である。この他の元素の例を次に挙げる：

2A族元素：Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra

遷移元素：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、アクチノイド（Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr）

3B族元素：B、Al、Ga、In、Tl

4B族元素：C、Si、Ge、Sn、Pb

Li吸蔵相（ α ）のみであると、Liの吸蔵・放出時の体積変化が大きく、微粉化が非常に早く進行するため、サイクル寿命が極めて短い負極材料しか得られない。たとえば、Si単体やAl単体では、サイクル寿命は非常に悪く、実用に供することができない。また、これらのLi吸蔵相単体にLiを予め吸蔵させても、1サイクル目は確かにLi吸蔵に伴う膨張が減少し、材料の粉化は抑制されるが、2サイクル目以降はLiのない状態からLiを吸蔵していくこととなり、Liの予備添加の効果は消失する。そのため、Li吸蔵相単体の材料にLiを予め吸蔵させても、サイクル特性の改善効果は全く得られない。

【0026】本発明者らは、予めいくらかのLiを吸蔵させたLi吸蔵相に、これを拘束・保持する保持相（ β ）を混在させると、材料の粉化が著しく抑制され、サイクル寿命が著しく向上することを見出した。この理由としては、Li吸蔵相自体が粉化しても、予めLiを添加すること

により、Li吸蔵相の膨張度合いが小さくなるため、保持相の粉化が抑制され、合金粒子としての粉化が抑制されるためであると考えられる。

【0027】なお、この保持相それ自体は、Liを吸蔵しないものである方が、この相の体積変化が起こらず、好ましいが、保持相がLiをいくらか吸蔵しても、Li吸蔵相の単相で存在するよりは寿命向上の効果が得られる。

【0028】本発明の負極材料における保持相（ β ）の割合は特に制限されるものではない。 α の体積変化を抑制することができる割合であればよく、電池の設計容量に依じて適宜選択することができる。

【0029】本発明の負極材料は、上記の α と β とから主に構成される組織を有する合金を構成する元素を含んだ原料の溶融物（溶湯）を調製し、これに金属リチウムおよびリチウム化合物から選んだ少なくとも1種のLi供給源を添加してから、凝固させることにより製造することができる。この凝固中に、析出したLi吸蔵相（ α ）にLiの少なくとも一部が吸蔵されるので、Li吸蔵相の α と保持相の β とから主に構成された組織を持ち、Li吸蔵相がLiを含有している、本発明の負極材料が得られる。

【0030】溶湯の組成は、凝固中に α が析出するように選定する。合金組成は、 α が初晶として析出する組成でもよく、また β が初晶として析出した後に α が析出する組成でもよい。まず、合金を構成する元素を選択し、所望の α の割合が得られるように、 α を構成する元素の含有量を設定するのが現実的である。

【0031】Liの添加方法は任意の方法でよい。例えば、金属Li箔を直接溶湯に添加してもよいし、予め構成元素との予備合金を作製しておき、その形で添加してもよい。また、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物の形で添加することも可能である。Li添加時の溶湯温度は、溶融雰囲気下の圧力下におけるLiの沸点（大気圧で1347℃）以下の温度に制御するのが望ましい。これは、添加したLiを歩留まりよく合金中に残存させるためである。Li添加前の溶湯温度がLiの沸点より高い場合には、溶解炉内を適当な圧力に加圧して、Liの沸点を上昇させた後に添加すればよい。実操業上非常に困難な圧力まで昇圧する必要がある場合は、止むをえないので、可能な限り低い温度（すなわち溶湯が凝固しない範囲の温度）に制御して添加すればよい。その場合は、Liの歩留まりは若干落ちるが、経験を積み安定的に製造することは可能である。

【0032】Liを添加した溶湯からの凝固は、冷却速度が100℃/sec以上となる急冷凝固により行うことが好ましい。冷却速度を100℃/sec以上とすることで、 α と β からなる合金組織がより微細で緻密なものとなり、その結果、Li吸蔵・放出時の体積膨張・収縮による合金の割れがより緩和されて、サイクル寿命が向上する。

【0033】このような急冷凝固プロセスとしては、アトマイズ法（液体アトマイズ法とガスアトマイズ法を含

む)、ロール急冷法(単ロール法と双ロール法を含む)、回転電極法等が挙げられるが、なかでも量産性に優れる上、充填密度が高く高容量化に寄与する球形粉末が得られる、ガスアトマイズ法が特に好ましい。

【0034】本発明の合金は、凝固したままの状態でも使用できるが、必要に応じて熱処理を行ってもよい。これは急冷法で作製した合金には格子歪みが残存している場合があり、熱処理によりこの歪みを除去することにより容量、サイクル寿命共に向上する場合があるからである。この時の熱処理温度としては高すぎるとLi吸蔵相が粒状・粗大化し、急冷による微細組織の効果が減少してしまい、サイクル寿命向上効果が抑制されるため、合金の固相線温度以下が好ましい。熱処理の時間は0.5~48時間の範囲でよい。熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気(真空、不活性ガス雰囲気等)が好ましい。

【0035】本発明に係る負極材料から、当業者には周知の任意の電極の製造方法にしたがって非水電解質二次電池用負極を製造することができる。例えば、本発明の負極材料の粉末に、適当なバインダを混合し、必要に応じて導電性向上のために適当な導電粉を混合する。この混合物に、バインダが溶解する溶媒を加え、必要であればホモジナイザー、ガラスビーズを用いて充分に攪拌してスラリー状にする。このスラリーを圧延銅箔、銅電析銅箔などの電極基板(集電体)に、ドクターブレード等を用いて塗布し、乾燥した後、ロール圧延等で圧密化させることで非水電解質二次電池用負極を製造することができる。

【0036】バインダとしては、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PMMA(ポリメチルメタクリレート)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等の非水溶性の樹脂、ならびにCMC(カルボキシメチルセルロース)、PVA(ポリビニルアルコール)などの水溶性樹脂が例示される。溶媒としては、バインダに応じて、NMP(N-メチルピロリドン)、DMF(ジメチルホルムアミド)等の有機溶媒、または水を使用する。

【0037】導電粉としては、炭素材(例、カーボンブラック、黒鉛)と金属(例、Ni)のいずれも使用できるが、好ましいのは炭素材である。炭素材は、その層間にLiを吸蔵することができるので、導電性に加えて、負極の容量にも寄与することができ、また保液性にも富んでいる。炭素材の配合量は、負極材料の5~80質量%の範囲が好ましい。

【0038】この負極を非水電解質二次電池に使用する。非水電解質二次電池は、基本構造として、負極、正極、セパレータ、非水系の電解質を含んでいる。負極以外の正極、セパレータ、電解質については特に制限されず、従来より公知のもの、あるいは今後開発される材料を適当に使用すればよい。非水電解質二次電池の形状も特に制限されず、円筒型、角型、コイン型、シール型等のいずれでもよい。

【0039】本発明の負極材料から製造された負極は、最初に充電する前に既に、負極材料を構成する合金のLi吸蔵相に吸蔵されたLiを含有しているが、このLiが充電を阻害することはない。非水電解質二次電池を使用に供する前に、通常のように充電を行って、負極にLiを吸蔵させることができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例中、特に断りのない限り、%は質量%である。

【0041】

【実施例1】表1に示す組成の合金原料を、1気圧のアルゴン雰囲気中で高周波溶解して溶湯を形成し、1300°Cで金属Li箔を添加した後、この溶湯からガスアトマイズ法により合金粉末を製造した。表1において、例えば、Ni-53Siとは、Siを53質量%含有し、残部がNiである組成を意味する。残りも同様である。

【0042】具体的には、Liを添加した原料溶湯をタンデッシュに注湯し、タンデッシュの底部に設けた細孔を通して溶湯細流を形成し、この溶湯細流に高圧のArガスを噴霧して液滴にし、落下中に凝固させて、Li含有合金粉末を得た。凝固中の冷却速度は、実施例2に記載したように $10^3 \sim 10^5$ °C/secであった。

【0043】得られた合金粉末を53μmの篩で分級したものを供試負極材料粉末とした。粉末の平均粒径はいずれも28μmであった。比較のために、金属Li箔の添加を実施しなかった以外は全く同様にして、Liを含有しない合金粉末を得た。凝固中に合金に析出または生成したLi吸蔵相(α)と保持相(β)の構成を表1に示す。保持相は、成分の組合わせによっては多数の相が生成するので、主要な相のみを表示し、その他は「等」とした。

【0044】この負極材料の粉末に、それぞれ粉末重量の10%の量で、バインダーのポリフッ化ビニリデン、溶媒のN-メチルピロリドン、導電材の炭素材料(アセチレンブラック)粉末を加え、混練して均一なスラリーを形成した。このスラリーを30μm厚の電解銅箔に塗布し、乾燥させ、ロール圧延して圧密化させた後、直径13mmの大きさのポンチを用いて打ち抜きし、非水電解質二次電池の負極とした。銅箔上の負極材料層の厚みは約100μmであった。

【0045】上記負極の単極での性能を、対極、参照極にLi金属を用いたいわゆる3極式セルを用いて評価した。電解液にはエチレンカーボネートとジメトシキエタンの1:1混合溶媒中に、支持電解質のLiPF₆を1M濃度で溶解させた非水溶液を使用した。測定は25°Cで行い、グローブボックスの様に不活性雰囲気を維持できる装置を用いて、雰囲気露点が一70°C程度である条件で測定した。

【0046】この3極式セルを、まず1/10C充電(10時間で満充電となるような条件)で参照極に対して負極電

位が0Vとなるまで充電を行い、同じ電流値で負極電位が参照極に対して2Vになるまで放電を行った。この充電と放電を200サイクル繰り返した。

【0047】上記条件での充電・放電における1サイクル目の放電容量（最初の充電後の放電容量）をその負極材料の放電容量とし、1サイクル目の放電容量に対する＊

＊200サイクル目の放電容量の割合（容量維持率、％）をサイクル寿命の目安として記録した。これらの結果も表1に併せて示す。

【0048】

【表1】

| 試験 No. | 組 成 | Li 添加量 (%) | α | β | 放電容量 (mAh/cc) | 200サイクル 容量維持 率(%) | 備 考 |
|-----------|------------------|------------------|----------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|-----|
| 1 | Ni-53Si | 1.6 | Si | NiSi ₂ , NiSi | 790 | 89 | 実施例 |
| 2 | " | 無添加 | " | " | 780 | 51 | 比較例 |
| 3 | Co-59Si | 10.0 | " | CoSi ₂ | 1309 | 90 | 実施例 |
| 4 | " | 4.0 | " | " | 1310 | 91 | 実施例 |
| 5 | " | 0.1 | " | " | 1309 | 89 | 実施例 |
| 6 | " | 無添加 | " | " | 1304 | 84 | 比較例 |
| 7 | V-62Si-1Cu | 4.0 | " | VSi ₂ 等 | 1214 | 90 | 実施例 |
| 8 | " | 無添加 | " | " | 1210 | 79 | 比較例 |
| 9 | Mn-55Si | 3.0 | " | MnSi _{1.71-2} | 1002 | 88 | 実施例 |
| 10 | " | 無添加 | " | " | 1001 | 49 | 比較例 |
| 11 | Ti-63Si | 4.8 | " | TiSi ₂ | 1124 | 90 | 実施例 |
| 12 | " | 無添加 | " | " | 1119 | 71 | 比較例 |
| 13 | W-33Si | 2.5 | " | WSi ₂ | 831 | 94 | 実施例 |
| 14 | " | 無添加 | " | " | 830 | 86 | 比較例 |
| 15 | Fe-62Si | 3.2 | " | FeSi ₂ | 1221 | 87 | 実施例 |
| 16 | " | 無添加 | " | " | 1216 | 69 | 比較例 |
| 17 | Mo-45Si | 2.7 | " | Mo ₂ Si | 680 | 94 | 実施例 |
| 18 | " | 無添加 | " | " | 675 | 91 | 比較例 |
| 19 | Nd-37Si | 2.5 | " | NdSi ₂ | 900 | 93 | 実施例 |
| 20 | " | 無添加 | " | " | 898 | 85 | 比較例 |
| 21 | Cu-25Si | 3.0 | " | CuSi ₂ | 990 | 88 | 実施例 |
| 22 | " | 無添加 | " | " | 982 | 50 | 比較例 |
| 23 | Co-55Si-1Al | 2.8 | Si, Sn | CoSi ₂ 等 | 915 | 95 | 実施例 |
| 24 | " | 無添加 | " | " | 900 | 86 | 比較例 |
| 25 | Ti-59Si-2Sn | 2.5 | Si, Al | TiSi ₂ 等 | 809 | 95 | 実施例 |
| 26 | " | 無添加 | " | " | 800 | 85 | 比較例 |
| 27 | V-56Si-1P-2Co | 2.2 | Si, P | VSi ₂ 等 | 706 | 94 | 実施例 |
| 28 | " | 無添加 | " | " | 700 | 87 | 比較例 |
| 29 | Co-54Si-2Ge-2Ni | 2.8 | Si-Ge | CoSi ₂ 等 | 898 | 94 | 実施例 |
| 30 | " | 無添加 | " | " | 880 | 85 | 比較例 |
| 31 | Ti-46Si-16Ge-1Zn | 5.1 | Si-Ge | TiSi ₂ 等 | 790 | 93 | 実施例 |
| 32 | " | 無添加 | " | " | 780 | 83 | 比較例 |
| 33 | Co-87Sn | 2.6 | Sn | CoSn ₁ | 742 | 92 | 実施例 |
| 34 | " | 無添加 | " | " | 738 | 83 | 比較例 |
| 35 | Co-79Al-1Sn | 3.6 | Al, Sn | Al ₃ Co ₂ 等 | 765 | 91 | 実施例 |
| 36 | " | 無添加 | " | " | 762 | 87 | 比較例 |
| 37 | Co-5Fe-56Si | 2.8 | Si | CoSi ₂ 等 | 918 | 96 | 実施例 |
| 38 | " | 無添加 | " | " | 901 | 89 | 比較例 |
| 39 | Ti-3Zn-60Si | 2.6 | " | TiSi ₂ 等 | 851 | 95 | 実施例 |
| 40 | " | 無添加 | " | " | 840 | 86 | 比較例 |
| 41 | Ni-52Si-2Al | 1.2 | Si, Al | NiSi ₂ 等 | 681 | 90 | 実施例 |
| 42 | " | 無添加 | " | " | 671 | 71 | 比較例 |
| 43 | Si | 9.0 | Si | — | 5790 | 6 | 比較例 |
| 44 | " | 無添加 | " | — | 5802 | 6 | 比較例 |
| 45 | Al | 2.0 | Al | — | 2065 | 14 | 比較例 |
| 46 | " | 無添加 | " | — | 2065 | 14 | 比較例 |

【0049】表1からわかるように、例えば、負極材料がSi相単味（ β を存在させない）の組織であると（No. 43）、放電容量は非常に高いものの、200サイクルでの容量維持率が6％と、サイクル寿命が非常に悪く、実用電池として使用することはできない。このSi相単味の負極材料にLiを予め吸蔵させておいても、サイクル寿命は全く改善されない（No. 44）。Al相単味の組織を持つ負極材料の場合も全く同様である（No. 45, 46）。

【0050】これに対し、Li吸蔵相であるSi相（ α ）に保持相（ β ）となるSiの金属間化合物または固溶体を共存させると、No. 1～42の比較例に示すように、200サイクル容量維持率が最高で89％前後とサイクル寿命が大

きく向上する。従って、保持相によるサイクル寿命の改善効果はかなり高いが、200サイクル容量維持率を90％以上まで高めることはできない。

【0051】本発明に従って、このLi吸蔵相+保持相（ $\alpha + \beta$ ）という組織を持つ合金にLiを添加すると、200サイクル容量維持率がさらに数％ないし数十％も改善され、最高で95％という200サイクル容量維持率を得ることができる。Si相（ α ）単味の組織ではLi添加によるサイクル寿命の改善が全く得られないことから、本発明におけるLi添加によるサイクル寿命の改善は、 $\alpha + \beta$ という組織に固有のものであり、 β の共存との相乗効果であることがわかる。

【0052】

【実施例2】Ni-53%Siという同じ組成の合金を、表2に示す各種の方法で製造し、実施例1と同様の方法で負極試験を行った。結果は表2と一緒に示す。Liはいずれも実施例1と同様の方法で合金原料に添加した。単ロール法および鋳造法（鋳型に溶湯を鋳込んで合金作製）で製造した合金は、粉末化するため、不活性ガス雰囲気下で粉碎した後、53 μ mの篩で分級したもの（平均粒径28 μ m）を供試材料とした。

【0053】鋳造法で作製した合金はミクロ組織を観察するとLi吸蔵相であるSi相が非常に粗大で（ $\sim 100\mu$ m）、粉碎後の粒子にはSi相を全く含まないものや、Si*

組成：Ni-53Si

| 試験 No | 製 造 法 | Li 添加量 (%) | α | β | 放電容量 (mAh/cc) | 200 μ W 容量維持 率 (%) | 備 考 |
|----------|----------|------------------|----------|--------------------------|------------------|------------------------------|-----|
| 1 | ガスアトマイズ法 | 1.6 | Si | NiSi ₂ , NiSi | 790 | 89 | 実施例 |
| 2 | 単ロール法 | 1.6 | " | " | 788 | 88 | 実施例 |
| 3 | 回転電極法 | 1.6 | " | " | 789 | 88 | 実施例 |
| 4 | 鋳造法 | 1.6 | " | " | 788 | 71 | 比較例 |

【0056】実施例の合金はいずれも優れた電極特性を示し、鋳造法で製造されたサイクル寿命が低くなった。

【0057】

【実施例3】Co-59Siの組成の合金を実施例1と同様のアルゴンガスアトマイズ法で製造し、得られた合金粉末をアルゴンガス雰囲気中において表3に示す温度で熱処※

組成：Co-59Si

| 試験 No | 熱処理 温度 ($^{\circ}$ C) | Li 添加量 (%) | α | β | 放電容量 (mAh/cc) | 200 μ W 容量維持 率 (%) | 備 考 |
|----------|------------------------------|------------------|----------|-------------------|------------------|------------------------------|-----|
| 1 | なし | 4.0 | Si | CoSi ₂ | 1309 | 91 | 実施例 |
| 2 | 200 | 4.0 | " | " | 1311 | 93 | 実施例 |
| 3 | 700 | 4.0 | " | " | 1314 | 93 | 実施例 |
| 4 | 900 | 4.0 | " | " | 1312 | 92 | 実施例 |
| 5 | 1300 | 4.0 | " | " | 1310 | 88 | 比較例 |

【0059】表3から、熱処理により電極特性がさらにやや向上することがわかる。しかし、熱処理温度が合金の固相線より高くなると、熱処理中に一部液相が生成し、Si相が粗大化して、サイクル寿命が低下した。

【0060】

【発明の効果】本発明により、(1) Li吸蔵相に保持相を共存させた合金組織とし、かつ(2) 合金の凝固前の溶湯

*相のみからなる粒子が多数存在した。従って、鋳造法で製造された材料は、本発明にかかる負極材料ではない。

【0054】表2に示した各製造方法の冷却速度は凝固組織のデンドライト二次アームの間隔から次のように算出された。鋳造法だけ凝固速度が100 $^{\circ}$ C/secを下回った：

ガスアトマイズ 10³～10⁵ $^{\circ}$ C/sec単ロール法 10³～10⁵ $^{\circ}$ C/sec回転電極法 10² $^{\circ}$ C/sec鋳造法 30 $^{\circ}$ C/sec

【0055】

【表2】

※理した（熱処理時間はいずれも6時間）。この合金の固相線温度は約1260 $^{\circ}$ Cであった。熱処理した合金について実施例1と同様の方法で負極試験を行った。試験結果も表3に示す。

【0058】

【表3】

にLiを添加して使用前にLiを予め吸蔵させた負極材料とすると、(1) と(2) の相乗効果によって、サイクル寿命が非常に改善された負極材料を得ることができる。その結果、従来の炭素材より容量が高く、サイクル寿命も改善された負極を提供することが可能となり、リチウムイオン二次電池のような非水電解質二次電池の性能が改善される。

フロントページの続き

(72)発明者 神代 光一
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 楠宜 教之
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 上仲 秀哉
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 小比賀 基治
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 新田 芳明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 島村 治成
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 岡村 一広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ03 AJ05 AL12 AM03
AM05 AM07 CJ02 CJ28 HJ02
HJ14
5H050 AA01 BA17 CB11 EA24 FA17
GA27 HA02 HA14 HA20